

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-044616

(43)Date of publication of application : 17.02.1998

(51)Int.Cl. B41M 5/30
B41M 5/26

(21)Application number : 08-199937

(71)Applicant : SANKO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.1996

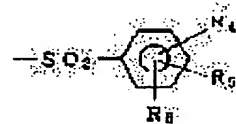
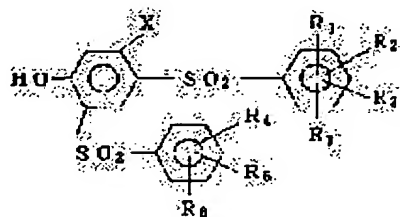
(72)Inventor : ODA SHIGERU
KAWABATA EIJI

(54) HEAT-SENSITIVE RECORDING BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the high sensivity and improve the keeping stability of a colored image, particularly resistance to humidity, resistance to heat and resistance to plasticizer of a colored image by using a compound and its polyvalent metal salt and also an aluminum hydroxide as a pigment.

SOLUTION: A sulfonyl compound represented by formula I as a developer and its polyvalent metal salt (in the formula, X represents a hydrogen atom or lower alkyl, R1, R2 and R3 can be same or different and represent respectively a hydrogen atom, halogen atom, hydroxyl, lower alkyl or cycloalkyl, R4, R5 and R6 can be same or different and represent respectively a hydrogen atom, halogen atom, lower alkyl or cycloalkyl, and R7 represents a hydrogen atom or formula II.) are contained in a heatsensitive recording layer, and also aluminum hydroxide is contained as a pigment. The total amount of the polyvalent metal salt is preferably 100-400 pts.wt. to a basic dye of 100 pts.wt.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 0 - 4 4 6 1 6

(43)公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 2 月 1 7 日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B41M 5/30			B41M 5/18	108
5/26				101 D

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平 8 - 1 9 9 9 3 7

(22)出願日 平成 8 年 (1 9 9 6) 7 月 3 0 日

(71)出願人 0 0 0 1 4 4 2 9 0

株式会社三光開発科学研究所

大阪府茨木市五日市 1 丁目 1 0 番 2 4 号

(72)発明者 小田 茂

大阪府茨木市五日市 1 丁目 1 0 番 2 4 号

株式会社三光開発科学研究所内

(72)発明者 川端 英二

大阪府茨木市五日市 1 丁目 1 0 番 2 4 号

株式会社三光開発科学研究所内

(74)代理人 弁理士 山下 穰平

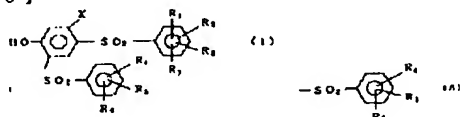
(54)【発明の名称】感熱記録体

(57)【要約】

【課題】 高感度でしかも経時の地肌かぶりが少なく、記録像の保存性ととりわけ耐熱性、耐湿性及び耐可塑性性に優れた感熱記録体を提供する。

【解決手段】 顕色剤として式(1)のスルホニル化合物及びその多価金属塩を含有せしめ、更に顔料として水酸化アルミニウムを含有せしめた感熱記録体。

【化 1 0】

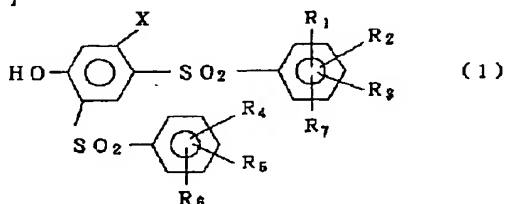


[XはH又は低級アルキル基を表し、R₁、R₂、R₃はH、ハロゲン、ヒドロキシル基、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表し、R₄、R₅、R₆はH、ハロゲン、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表し、R₇はH又は式(A)を表す。]

【特許請求の範囲】

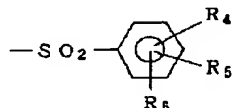
【請求項 1】 電子供与性塩基性染料前駆体と電子受容性顔色剤との熱発色反応を利用した感熱記録体において、感熱記録層中に顔色剤として一般式 (1)

【化 1】



【一般式 (1) において、X は水素原子又は低級アルキル基を表し、R₁、R₂、及び R₃ は同一でも異っていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表し、R₄、R₅、及び R₆ は同一でも異っていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表し、R₇ は水素原子又は

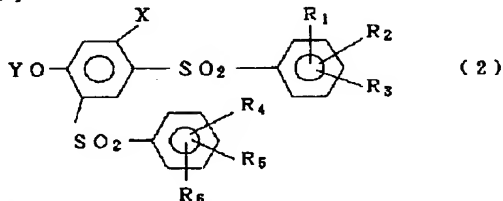
【化 2】



を表し、ここで R₄、R₅、及び R₆ は上記の定義の通りである。】で示されるスルホニル化合物及びその多価金属塩を含有せしめ、更に顔料として、水酸化アルミニウムを含有せしめることを特徴とする感熱記録体。

【請求項 2】 請求項 1 記載の感熱記録体において、感熱記録層中に更に一般式 (1) で示されるスルホニル化合物及びその多価金属塩の水和防止剤として、一般式 (2)

【化 3】



【一般式 (2) において、X、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及び R₆ は請求項 1 記載の一般式 (1) におけると同じ意義を有し、Y はアルキル基、アラルキル基、アリール基、シクロヘキシル基、アルキルアリール基、アルキルスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、アルキルベンゼンスルホニル基、アルキロイル基、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基又はグリシジル基を表す。】で示されるスルホニル化合物を含有せしめることを特徴とする感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【00001】

【発明の属する技術分野】 本発明は感熱記録体に関し、更に詳しくは、該感熱記録層中に顔色剤として特定のスルホニル化合物及びその多価金属塩を含有せしめ、顔料として水酸化アルミニウムを含有せしめた場合、高感度でしかも地肌かぶりが少なく、記録像の保存安定性、とりわけ耐湿性、耐熱性及び耐可塑剤性に優れた記録特性が得られる感熱記録体に関するものである。

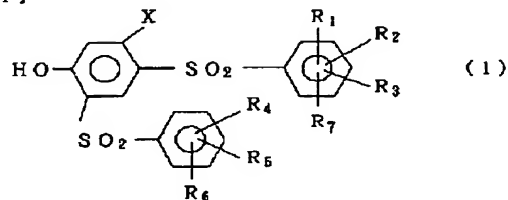
【00002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来より、電子供与性塩基性染料前駆体と電子受容性顔色剤との熱発色反応を利用した感熱記録体はよく知られている。中でも、顔色剤として、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及び4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンがよく知られている(例えば、特公平3-54655号等)。

【00003】 しかしながら、これらを使用した感熱記録体は、発色像の保存安定性、特に耐湿性、耐熱性及び耐可塑剤性について更に改良が求められている。かかる問題解決のため、本発明者等は、先に顔色剤として一般式 (1)

【00004】

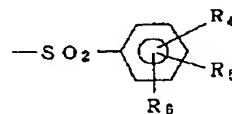
【化 4】



【一般式 (1) において、X は水素原子又は低級アルキル基を表し、R₁、R₂、及び R₃ は同一でも異っていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表し、R₄、R₅、及び R₆ は同一でも異っていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表し、R₇ は水素原子又は

【00005】

【化 5】



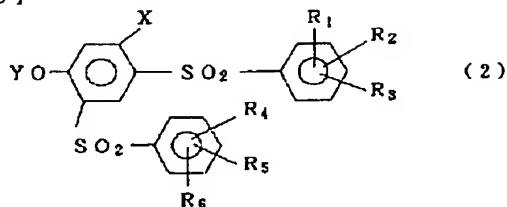
を表し、ここで R₄、R₅、及び R₆ は上記の定義の通りである。】で示されるスルホニル化合物及びその多価金属塩を見出し、本化合物に関する特許を出願した。

【00006】 しかし、本顔色剤の中には粉砕を、極めて微粒子にしたり、水性顔色剤スラリーを40℃で長期保存した場合などに顔色剤が水和する場合がある。このように水和した顔色剤を用いた場合、得られる感熱記録体は60℃に保管した時、地肌かぶりを発生する。本顔色剤の水和を防止するために本発明者等は鋭意研究を行っ

た結果、一般式 (2)

【 0 0 0 7 】

【 化 6 】



【一般式 (2) において、X、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 及び R₆ は一般式 (1) におけると同じ意義を有し、Y はアルキル基、アラルキル基、アリル基、シクロヘキシル基、アルキルアリール基、アルキルスルホンニル基、ベンゼンスルホンニル基、アルキルベンゼンスルホンニル基、アルキロイル基、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基又はグリシジル基を表す。】で示されるスルホン化合物の併用が有効であることを見出し、先に、特許を出願した。

【 0 0 0 8 】即ち一般式 (1) で示される顕色剤が水和する場合は、一般式 (2) で示されるスルホン化合物を一般式 (1) で示される化合物に含有せしめて顕色剤として使用すると、顕色剤の水和が防止でき、得られる感熱記録体の経時の地肌かぶりの発生を防止することができる。

【 0 0 0 9 】しかし、その後、更に厳しい環境下においても、記録体の経時による地肌かぶりが少ない事が要求されるようになり、具体的には、試験条件を従来の 4 0 °C、湿度 9 0 % の 1 日間及び 6 0 °C、1 日間の条件から、5 0 °C、湿度 9 0 % の 1 日間及び 6 0 °C、3 日間の条件に厳格化され、この厳格化条件に対応できる記録体の地肌かぶりの少ない記録体の研究に鋭意努力した。

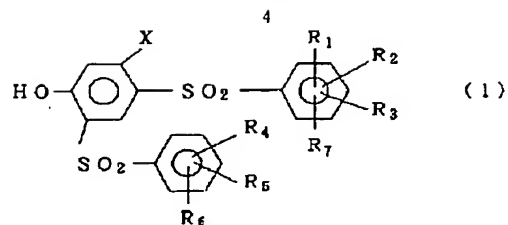
【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】その結果、本発明者等は、顕色剤として一般式 (1) で示される化合物及びその多価金属塩、或いは、一般式 (2) で示される化合物を含有せしめた一般式 (1) で示される化合物及びその多価金属塩と、顔料として水酸化アルミニウムを用いることにより、記録体を 5 0 °C、湿度 9 0 % の 1 日間及び 6 0 °C、3 日間曝してしても、特徴的に記録体の地肌かぶりが少なく、記録体は高感度で、かつ、発色像の保存安定性、特に耐湿性、耐熱性及び耐可塑剤性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 1 】即ち、本発明は、電子供与性塩基性染料前駆体と電子受容性顕色剤との熱発色反応を利用した感熱記録体において、感熱記録剤中に顕色剤として一般式 (1)

【 0 0 1 2 】

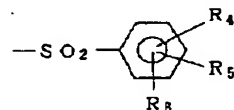
【 化 7 】



【一般式 (1) において、X は水素原子又は低級アルキル基を表し、R₁、R₂ 及び R₃ は同一でも異っていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表し、R₄、R₅ 及び R₆ は同一でも異っていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表し、R₇ は水素原子又は

【 0 0 1 3 】

【 化 8 】

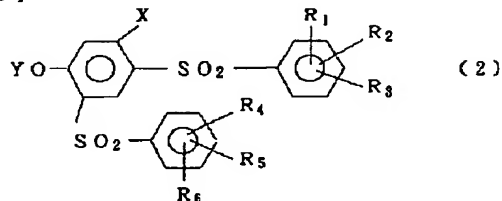


を表し、ここで R₄、R₅ 及び R₆ は上記の定義の通りである。】で示されるスルホン化合物及びその多価金属塩を含有せしめ、更に顔料として、水酸化アルミニウムを含有せしめることを特徴とする感熱記録体である。

【 0 0 1 4 】また、本発明は、上記感熱記録体において、感熱記録剤中に更に一般式 (1) で示されるスルホン化合物及びその多価金属塩の水和防止剤として、一般式 (2)

【 0 0 1 5 】

【 化 9 】



【一般式 (2) において、X、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 及び R₆ は請求項 1 記載の一般式 (1) におけると同じ意義を有し、Y はアルキル基、アラルキル基、アリル基、シクロヘキシル基、アルキルアリール基、アルキルスルホンニル基、ベンゼンスルホンニル基、アルキルベンゼンスルホンニル基、アルキロイル基、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基又はグリシジル基を表す。】で示されるスルホン化合物を含有せしめることを特徴とする感熱記録体である。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】本記録体について更に詳しく説明する。

【 0 0 1 7 】顔料として水酸化アルミニウム単独の使用が最も好ましいが、その効果を損わない範囲内におい

て、他の一般的に感熱記録体に用いられる顔料、例えば、カオリン、シリカ、非晶質シリカ、焼成カオリン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、合成ケイ酸アルミニウム等の無機系微粉末及びスチレンーメタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂、尿素ホルマリン樹脂等の有機系樹脂微粉末等と共存せしめてもよい。

【 0 0 1 8 】 一般式 (1) で示されるスルホニル化合物の例としては、 2, 4-ビス (フェニルスルホニル) フェノール、 2, 4-ビス (4-メチルフェニルスルホニル) フェノール、 2, 4-ビス (4-エチルフェニルスルホニル) フェノール、 2, 4-ビス (4-イソプロピルフェニルスルホニル) フェノール、 2, 4-ビス

(2, 5-ジメチルフェニルスルホン) フェノール、
2, 4-ビス (2, 4-ジメチルフェニルスルホン)
フェノール、2, 4-ビス (3, 4-ジメチルフェニル
スルホン) フェノール、2, 4-ビス (4-クロロフ
ェニルスルホン) フェノール、2, 4-ビス (フェニ
ルスルホン) - 5-メチルフェノール、2, 4-ビス
(4-メチルフェニルスルホン) - 5-メチルフェノ
ール、2, 4-ビス (フェニルスルホン) - 5-エチ
ルフェノール、2, 4-ビス (4-メチルフェニルスル
ホン) - 5-エチルフェノール、2- (4-メチルフェ
ニルスルホン) - 4- (フェニルスルホン) フェ
ノール、2- (4-エチルフェニルスルホン) - 4-
(フェニルスルホン) フェノール、2- (2, 5-ジ
メチルフェニルスルホン) - 4- (フェニルスルホ
ン) フェノール、2- (2, 4-ジメチルフェニルスル
ホン) - 4- (フェニルスルホン) フェノール、2-
(3, 4-ジメチルフェニルスルホン) - 4- (フェ
ニルスルホン) フェノール、2- (4-クロロフェ
ニルスルホン) - 4- (フェニルスルホン) フェ
ノール、2- (フェニルスルホン) - 4- (4-メチル
フェニルスルホン) フェノール、2- (フェニルスル
ホン) - 4- (4-エチルフェニルスルホン) フェ
ノール、2- (フェニルスルホン) - 4- (2, 5-ジ
メチルフェニルスルホン) フェノール、2- (フェ
ニルスルホン) - 4- (2, 4-ジメチルフェニルスル
ホン) フェノール、2- (フェニルスルホン) -
4- (3, 4-ジメチルフェニルスルホン) フェノ
ール、2- (フェニルスルホン) - 4- (4-クロロフ
ェニルスルホン) フェノール、4, 4'-ジヒドロキ
シ-5- (フェニルスルホン) ジフェニルスルホン、
4, 4'-ジヒドロキシ-5, 5'-ビス (フェニルスル
ホン) ジフェニルスルホン、2, 4-ビス (2, 3-ジ
メチルフェニルスルホン) - 5-メチルフェノ
ール、2, 4-ビス (2, 4-ジメチルフェニルスルホ
ン) - 5-メチルフェノール、2, 4-ビス (2, 5-ジ
メチルフェニルスルホン) - 5-メチルフェノ
ール、2, 4-ビス (3, 4-ジメチルフェニルスルホ

ル) -5-メチルフェノール等が挙げられ、これ等は単独、或いは二種以上混合して使用してもよい。

【 0 0 1 9 】尚、上記化合物の多価金属塩において、金属としては、亜鉛、マグネシウム、ストロンチウム、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル及びチタンが好ましく、それらのうち、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ニッケル及びチタンが特に好ましい。

【００２０】本発明に係わる一般式（２）で示される化合物の具体的な例として、以下のような化合物を挙げる
ことができる。

{ 0 0 2 1 } 1-メトキシ-2, 4-ビス(フェニルスルホニル)ベンゼン、1-エトキシ-2, 4-ビス(フェニルスルホニル)ベンゼン、1-n-プロポキシ-2, 4-ビス(フェニルスルホニル)ベンゼン、1-isopropoxy-2, 4-ビス(フェニルスルホニル)ベンゼン、1-n-ブトキシ-2, 4-ビス(フェニルスルホニル)ベンゼン、1-sec-butyl-2, 4-ビス(フェニルスルホニル)ベンゼン、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}ベンジルエーテル、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}アリルエーテル、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}フェニルエーテル、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}メタンスルホネート、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}ベンゼンスルホネート、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}4-メチルベンゼンスルホネート、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}2, 4-ジメチルベンゼンスルホネート、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}2, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}3, 4-ジメチルベンゼンスルホネート、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}アセテート、1-ステアロイルオキシ-2, 4-ビス(フェニルスルホニル)ベンゼン、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}フェニルカルボキシレート、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}4-メチルフェニルカルボキシレート、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}アクリレート、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}メタクリレート、1-{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノキシ}-2, 3-エポキシプロパン、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}n-ヘキシルエーテル、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}ステアリルエーテル、{ 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェニル}シクロヘキシルエーテル、1-isopropoxy-2, 4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)ベンゼン、1-メトキシ-2, 4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)ベンゼン、{ 2, 4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)フェニル}ベンゼンスルホネート、{ 2, 4-ビス(4-メチル

エニルスルホニル) フェニル) 4-メチルベンゼンスルホネート、{ 2, 4-ビス (4-メチルフェニルスルホニル) フェニル) フェニルカルボキシレート、1-メトキシ-2, 4-ビス (2, 5-ジメチルフェニルスルホニル) ベンゼン、{ 2, 4-ビス (2, 5-ジメチルフェニルスルホニル) フェニル) ベンゼンスルホネート、{ 2, 4-ビス (2, 5-ジメチルフェニルスルホニル) フェニル) 2, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、{ 2, 4-ビス (2, 5-ジメチルフェニルスルホニル) フェニル) フェニルカルボキシレート、1-iso-プロポキシ-2, 4-ビス (フェニルスルホニル) -5-メチルベンゼン、1-エトキシ-2, 4-ビス (フェニルスルホニル) -5-メチルベンゼン、{ 2, 4-ビス (フェニルスルホニル) -5-メチルフェニル) ベンゼンスルホネート、{ 2, 4-ビス (フェニルスルホニル) -5-メチルフェニル) フェニルカルボキシレート、1-iso-プロポキシ-2, 4-ビス (フェニルスルホニル) -5-エチルベンゼン、1-エトキシ-2, 4-ビス (フェニルスルホニル) -5-エチルベンゼン、{ 2, 4-ビス (フェニルスルホニル) -5-エチルフェニル) ベンゼンスルホネート、{ 1-iso-プロポキシ-2- (4-メチルフェニルスルホニル) -4-フェニルスルホニル) ベンゼン、{ 2- (4-メチルフェニルスルホニル) -4- (フェニルスルホニル) フェニル) アリルエーテル、{ 2- (4-メチルフェニルスルホニル) -4- (フェニルスルホニル) フェニル) ベンゼンスルホネート、{ 2- (4-メチルフェニルスルホニル) -4- (フェニルスルホニル) フェニル) フェニルカルボキシレート、{ 1-メトキシ-2- (4-メチルフェニルスルホニル) -4-フェニルスルホニル) ベンゼン、{ 1-iso-プロポキシ-2- (2, 5-ジメチルフェニルスルホニル) -4-フェニルスルホニル) ベンゼン、{ 2- (2, 5-ジメチルフェニルスルホニル) -4- (フェニルスルホニル) フェニル) ベンゼンスルホネート、{ 2- (2, 5-ジメチルフェニルスルホニル) -4- (フェニルスルホニル) フェニル) フェニルカルボキシレート、{ 1-メトキシ-2- (2, 5-ジメチルフェニルスルホニル) -4-フェニルスルホニル) ベンゼン、1-iso-プロポキシ-2, 4-ビス (3, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ベンゼン、{ 2, 4-ビス (3, 4-ジメチルフェニルスルホニル) フェニル) アリルエーテル、{ 2, 4-ビス (3, 4-ジメチルフェニルスルホニル) フェニル) ベンゼンスルホネート、{ 2, 4-ビス (3, 4-ジメチルフェニルスルホニル) フェニル) 3, 4-ジメチルベンゼンスルホネート、{ 2, 4-ビス (3, 4-ジメチルフェニルスルホニル) フェニル) フェニルカルボキシレート、1-メトキシ-2, 4-ビス (3, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ベンゼン、1-iso-プロポキシ-2, 4-ビス (4-クロロフェニルスルホ

ニル) ベンゼン、{ 2, 4-ビス (4-クロロフェニルスルホニル) フェニル) ベンゼンスルホネート、{ 2, 4-ビス (4-クロロフェニルスルホニル) フェニル) 4-クロロベンゼンスルホネート。

【0022】 顔色剤として使用する一般式 (1) の化合物及びその多価金属塩の総量は、塩基性染料 100 重量部に対し、50~600 重量部、好ましくは 100~400 重量部である。更に、本顔色剤の水和防止剤として一般式 (2) で示される化合物の使用量は、使用する顔色剤 100 重量部に対し、0.001~200 重量部、好ましくは 0.002~100 重量部である。又、上記した顔料の合計使用量は、塩基性染料 100 重量部に対し、10~2,000 重量部、好ましくは 20~1,000 重量部である。このうち水酸化アルミニウムの使用量は該合計使用量の 10~100%、好ましくは 20~100% 程度である。

【0023】 次に、本発明に使用される塩基性染料、増感剤、金属セッケン、ワックス、界面活性剤及び分散剤について述べる。

【0024】 塩基性染料としては、トリアリールメタン系化合物、ジアリールメタン系化合物、ピリジン系化合物、スピロ系化合物、ローダミン-ラクタム系化合物、フルオラン系化合物、インドリルフタリド系化合物、フルオレン系化合物等が例示される。中でも、3-N, N-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3- (N-イソペンチル-N-エチル)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3- (N-シクロヘキシル-N-メチル)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジエチル-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、クリスタルバイオレットラクトン等が代表的なものとして例示される。これらの塩基性染料は単独で用いても、あるいは発色画像の色調の調整や多色感熱記録体を得る等の目的で二種以上混合しても良い。

【0025】 増感剤としては含窒素化合物、エステル化合物、炭化水素化合物、エーテル化合物、スルホン化合物等が例示される。中でも、 β -ナフチルベンジルエーテル、ステアリン酸アミド、4-ベンジルオキシ安息香酸ベンジルエステル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸-ジ-P-メチルベンジル、ビス (4-メチルフェニル) カーボネート、4-ベンジルフェニル、m-ターフェニル、1, 2-ビス (3-メチルフェノキシ) エタン、1, 2-ビス (フェノキシ) エタン、ジフェニルスルホン、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-ジフェニルエタン等が代表的なものとして例示される。これらの増感剤は、単独で用いても、あるいは二種以上混合してもよい。更に、これらの増感剤の使用量は、塩基性染料 100 重量部に対し、50~800 重量部好ましくは 100~400 重量部である。

【 0 0 2 6 】 金属セッケンとしては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム等が例示される。

【 0 0 2 7 】 ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス等が例示される。

【 0 0 2 8 】 界面活性剤としては、スルホコハク酸系のアルカリ金属塩、アルキルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩、ラウリルアルコール硫酸エステル、ナトリウム塩等が例示される。分散剤としては、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルアルコール（各種の鹸化度、pH及び重合度のもの）、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリルアミド、でんぷん、スチレンー無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩等が例示される。

【 0 0 2 9 】 本発明に係わる感熱記録層は公知の方法により製造することができ、何ら特殊な方法を採用する必要はない。例えば、塩基性染料、顔色剤、増感剤、顔料、金属セッケン、ワックス等を界面活性剤、消泡剤及び分散剤等を含む水性媒体中で、ボールミル、サンドミル等の手段により通常 $5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.5 \mu\text{m}$ 以下の粒径にまで粉砕・分散させて塗液を調製することができる。次に、その感熱記録層は従来より公知の技術に従って形成することができ、形成方法は特に限定されるものではない。例えば、感熱記録層用の塗液を支持体面上にエアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、ロッドコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、ワイヤーバー等の適当な塗布装置で塗布し、乾燥して記録層を形成することができる。塗液の塗布量に関しても特に限定するものではなく、支持体面に対し、一般に乾燥重量で $0.5 \sim 50 \text{ g r / m}^2$ 、好ましくは $1.0 \sim 20.0 \text{ g r / m}^2$ の範囲である。支持体としては、紙、プラスチックシート、合成紙等が用いられる。又、更に保存性等を高める目的で、感熱記録層の上に、保護層を設けてもよい。

【 0 0 3 0 】

〔実施例〕 以下に、本発明を実施例によって説明する。

〔実施例 1〕

塩基性染料分散液の調製

3-N、N-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 20 g r を、濃度 5% ポリビニルアルコール（商品名：PVA-117、クラレ社製）水溶液 80 g r 中でサンドグライnder（イガラシ機械社製 TSG4H）を用いて粉砕して、平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ の塩基性染料分散液を調製した。

【 0 0 3 1 】 増感剤分散液の調製

1, 2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタン 20 g r を、濃度 5% ポリビニルアルコール（PVA-117）水溶液 30 g r 中でサンドグライnderを用いて粉砕して、平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ の増感剤分散液を調製した。

【 0 0 3 2 】 顔色剤分散液の調製

2, 4-ビス（2, 5-ジメチルフェニルスルホニル）フェノール 20 g r を、濃度 5% メチルセルロース（商品名：メトロース 60SH-03、信越化学工業社製）水溶液 30 g r 中でサンドグライnderを用いて粉砕して平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$ の顔色剤分散液を調製した。

【 0 0 3 3 】 顔料分散液の調製

水酸化アルミニウム（商品名：ハイジライト H-42、昭和電工社製） 30 g r 、水 69 g r 及び濃度 10% ポリアクリル酸ソーダ水溶液 1.0 g r を回転数 $5,000 \text{ rpm}$ のホモジナイザー（特殊機化社製 TKホモディスターL型）で5分間攪拌して、顔料分散液を調製した。

【 0 0 3 4 】 感熱記録層塗布液の調製

上記の塩基性染料分散液 3 g r 、増感剤分散液 3 g r 、顔色剤分散液 3 g r 、及び顔料分散液 7 g r 、更に濃度 30% ハイドリン Z-7（中京油脂社製の商品名） 2.0 g r 、濃度 30% ハイドリン P（中京油脂社製の商品名） 1.0 g r 、濃度 5% ポリビニルアルコール（PVA-117）水溶液 6 g 及び水 9 g r を混合して、感熱記録層塗布液を得た。

【 0 0 3 5 】 感熱記録紙の作製

紙支持体面上に、乾燥後の感熱記録層重量が 5 g r / m^2 となるように、ワイヤーバーを用いて感熱記録層塗布液を塗布し、 60°C のオーブン中で乾燥後、平滑度 200 秒（ベック法）となるようにキャレンダー処理した。

【 0 0 3 6 】 〔実施例 2〕 実施例 1 の顔色剤分散液の調製において、2, 4-ビス（2, 5-ジメチルフェニルスルホニル）フェノール 20 g r に代えて、1, 2, 4-ビス（フェニルスルホニル）フェニルベンゼンスルホネートを 1.2% 含有する 2, 4-ビス（フェニルスルホニル）フェノール 20 g を用いた以外はすべて実施例 1 と同様に操作した。

【 0 0 3 7 】 〔実施例 3〕 実施例 1 の顔料分散液の調製において、水酸化アルミニウム（ハイジライト H-42） 30 g r に代えて、水酸化アルミニウム（ハイジライト H-42） 10 g r と焼成カオリン（商品名：アンシレックス-93、菱三商事社製） 20 g r を用いた以外は実施例 1 と同様に操作した。

【 0 0 3 8 】 〔実施例 4〕 実施例 1 の塩基性染料分散液の調製において、濃度 5% ポリビニルアルコール（PVA-117）水溶液 80 g r に代えて、濃度 5% ポリビニルアルコール（PVA-117）水溶液 60 g r と濃度 20% スチレンー無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩（商品名：アラスター 703S、荒川化学社製）水溶液 20 g r を用い、更に、実施例 1 の顔色剤分散液の調製において、濃度 5% メチルセルロース（メトロース 60SH-03）水溶液 30 g r に代えて、濃度 5% メチルセルロース（メトロース 60SII-03）水溶液 23 g r と濃度 20% スチレンー無水マレイン酸共重合

体のアンモニウム塩（アラスター 7 0 3 S）7 g r を用いた以外は実施例 1 と同様に操作した。

【 0 0 3 9 】〔実施例 5〕実施例 4 の顕色剤分散液の調製において、2, 4 - ビス（2, 5 - ジメチルフェニルスルホニル）フェノール 2 0 g r に代えて、2, 4 - ビス（2, 5 - ジメチルフェニルスルホニル）- 5 - メチルフェノール 2 0 g r を用いた以外は実施例 4 と同様に操作した。

【 0 0 4 0 】〔実施例 6〕実施例 4 の顕色剤分散液の調製において、2, 4 - ビス（2, 5 - ジメチルフェニルスルホニル）フェノール 2 0 g r に代えて、2, 4 - ビス（フェニルスルホニル）- 5 - メチルフェノール 2 0 g r を用いた以外は実施例 4 と同様に操作した。

【 0 0 4 1 】〔比較例 1〕実施例 2 の顔料分散液の調製において、水酸化アルミニウム（ハイジライト H - 4 2）3 0 g r に代えて、炭酸カルシウム（商品名；ユニバー 7 0、白石工業社製）3 0 g r を用いた以外は実施例 2 と同様に操作した。

【 0 0 4 2 】〔比較例 2〕比較例 1 の顕色剤分散液の調製において、2, 4 - ビス（フェニルスルホニル）フェノール 2 0 g r に代えて、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）プロパン 2 0 g r を用いた以外は比較例 1 と同様に操作した。

【 0 0 4 3 】〔比較例 3〕比較例 2 の顔料分散液の調製において、炭酸カルシウム（ユニバー 7 0）3 0 g r に代えて、水酸化アルミニウム（ハイジライト H - 4 2）3 0 g r を用いた以外は比較例 2 と同様に操作した。

【 0 0 4 4 】〔比較例 4〕実施例 1 の顔料分散液の調製において、水酸化アルミニウム 3 0 g r に代えて、炭酸カルシウム（ユニバー 7 0）3 0 g r を用いた以外は実施例 1 と同様に操作した。

【 0 0 4 5 】次に、実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 3 で得られた感熱記録紙を F U J I T U ファクス F F 1 7 0 0 R X 型機のコピーモード条件で印字テストを行い、又次の性能比較試験を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】性能比較試験

印字濃度

マクベス濃度計を用いて測定した。

【 0 0 4 7 】耐熱性試験

地肌；6 0 ℃で 7 2 時間放置した後の地肌かぶりを下記の基準で肉眼で観察した。

【 0 0 4 8 】

○：変化なし △：わずかに着色 ×：着色

印字；印字紙を 6 0 ℃で 2 4 時間放置した後、下記の基準で示される印字濃度残存率（％）を測定した。

【 0 0 4 9 】印字濃度残存率（％）＝（保存後の印字濃度／保存前の印字濃度）× 1 0 0

【 0 0 5 0 】耐湿試験

地肌；5 0 ℃、湿度 9 0 ％で 2 4 時間放置した後の地肌かぶりを、耐熱性地肌かぶり試験の基準に準じて表わした。

【 0 0 5 1 】印字；印字紙を 4 0 ℃、湿度 9 0 ％で 2 4 時間放置した後、印字濃度残存率を耐熱性印字濃度残存率（％）に準じ表わした。

【 0 0 5 2 】耐可塑剤試験

ガラスビンの外周に印字紙を巻きつけ、その上にハイラップ V - 4 5 0（三井東圧化学社製の商品名）を 3 重に巻きつけ、4 0 ℃で 2 時間放置した後、印字濃度残存率を耐熱性印字濃度残存率（％）に準じ表わした。

【 0 0 5 3 】

【表 1】

10

20

30

表 1

	発色濃度	耐熱性試験		耐湿性試験		耐可塑剤性試験
		地 肌 かぶり	印字残存率 (%)	地 肌 かぶり	印字残存率 (%)	印字残存率 (%)
実施例 1	1. 3 5	○	9 5	○	9 9	8 6
実施例 2	1. 3 6	○	9 5	○	9 9	9 0
実施例 3	1. 3 5	○	9 5	○	9 9	8 6
実施例 4	1. 3 5	○	9 5	○	9 9	8 6
実施例 5	1. 3 4	○	8 8	○	9 9	8 5
実施例 6	1. 3 0	○	8 0	○	9 9	8 0
比較例 1	1. 3 6	△	9 5	△	9 9	9 0
比較例 2	1. 2 9	△	6 3	△	6 5	1 0
比較例 3	1. 2 9	△	6 0	△	6 3	1 0
比較例 4	1. 3 5	△	9 5	△	9 9	8 6

【 0 0 5 4 】 以上のように、本発明に係わる感熱記録体は、発色性に優れ、且つ経時の地肌かぶりが少なく、記録像の保存性とりわけ耐熱性、耐湿性及び耐可塑剤性に優れていることがわかる。

【 0 0 5 5 】

【 発明の効果 】 本発明により高感度で、しかも経時の地肌かぶりが少なく、記録像の保存性とりわけ耐熱性、耐湿性及び耐可塑剤性に優れた感熱記録体が提供される。